

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月13日

REC'D 05 MAY 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-068490

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-068490 ]

出 願 人

Applicant(s):

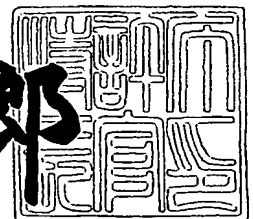
三菱マテリアル株式会社  
関西電力株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy 出証番号 出証特2003-3026566

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 01P01971  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01M 8/10  
 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリア  
 ル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 山田 喬

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリア  
 ル株式会社 総合研究所那珂研究センター内

【氏名】 秋草 順

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000156938

【氏名又は名称】 関西電力株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096862

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 千春

【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

【識別番号】 100067046

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾股 行雄

【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057761

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質層（3）の両面に燃料極層（4）と空気極層（2）を配して構成した発電セル（1）を備える固体酸化物型燃料電池において、

前記燃料極層（4）の配合組成比を層方向に傾斜させて成ることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項 2】 固体電解質層（3）の両面に燃料極層（4）と空気極層（2）を配して構成した発電セル（1）を備える固体酸化物型燃料電池において、

前記燃料極層（4）が、各々の配合組成比が層方向に傾斜するように積層された 2 層以上の燃料極層（4 a、4 b、4 c）で構成されることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項 3】 前記燃料極層（4）は、配合組成が  $\text{Ni}$  と  $\text{CeSmO}_2$ （サマリウム添加セリア）の混合体で成り、且つ、前記固体電解質層（3）との界面近傍では  $\text{Ni}$  の混合量を  $\text{CeSmO}_2$  より少なくし、徐々に  $\text{Ni}$  の混合比を増やしていくことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 の何れかに記載の固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質層の両面に燃料極層と空気極層を配して構成した発電セルを備える固体酸化物型燃料電池に関し、特に、固体酸化物型燃料電池の耐久性向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層（酸化剤極層）と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体電解質型燃料電池では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側には燃料ガス（ $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 等）が供給される。空気極と燃料

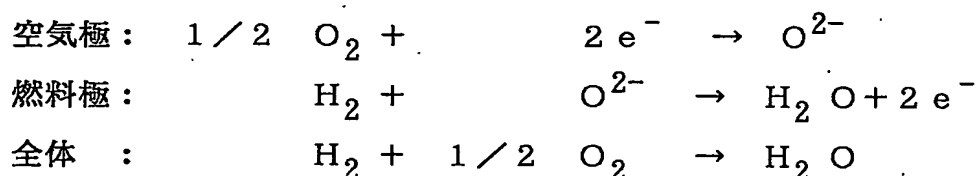
極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

### 【0003】

空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物 ( $H_2O$ 、 $CO_2$  等) を生じ、燃料極に電子を放出する。

### 【0004】

燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



### 【0005】

固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要がある、かかる要件を満たす材料として、イットリウムを添加した安定化ジルコニア (YSZ) が一般的に使用されている。

### 【0006】

一方、電極である空気極 (カソード) 層と燃料極 (アノード) 層はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、700℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならないため、金属は不适当であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には  $LaMnO_3$  もしくは  $LaCoO_3$ 、または、これらの  $La$  の一部を  $Sr$ 、 $Ca$  等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、 $Ni$ 、 $Co$  などの金属、或いは  $Ni-YSZ$ 、 $Co-YSZ$  などのサーメットが一般的である。尚、上記固

体電解質層の素材については従来より多くの研究が成され、且つ、燃料極層についても様々な改良が成されながら現在に至っている。

#### 【0007】

図4は、従来の固体酸化物型燃料電池における発電セルの内部構造を示しており、図中、符号2は空気極層、符号3は固体電解質層、符号4は燃料極層である。従来では、本図に示すように固体電解質層3上に1層で成る燃料極層4を形成した構造の発電セル1が一般的である。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記単層構造の燃料極層4を有する発電セル1にあっては、短期発電試験においては優れた発電特性（電流－電圧－電力特性）を示すものの、長期発電試験においては耐久性の面で問題を残していた。

#### 【0009】

いわゆる、固体酸化物型燃料電池の発電セルは、実用に供するには4～5万時間の耐久性が必要とされているが、図4に示す従来構造の発電セル1の場合は100時間程度の耐久試験で発電特性の劣化が認められる。劣化の主な原因としては、固体電解質層3と電極層（特に燃料極層4）の剥離現象や、固体電解質層3と電極層間における金属元素の相互拡散等が考えられる。

#### 【0010】

すなわち、燃料極層4の剥離については、燃料極層4に含まれるNi等の金属が酸化物の状態で固体電解質層に焼き付けられ、発電時の還元による焼結収縮で燃料極層4が固体電解質層から剥離してしまうためと考えられ、また、燃料極層4の材料であるNi等が固体電解質層中を拡散することにより固体電解質層3の性能が低下すると考えられる。

#### 【0011】

本発明は、上記した従来の問題点に鑑み、発電セルの発電特性を改善し、耐久性の向上を図った固体酸化物型燃料電池を提供することを目的としている。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項 1 に記載の本発明は、固体電解質層（3）の両面に燃料極層（4）と空気極層（2）を配して構成した発電セル（1）を備える固体酸化物型燃料電池において、前記燃料極層（4）の配合組成比を層方向に傾斜させて成ることを特徴としている。

【0013】

また、請求項 2 に記載の本発明は、固体電解質層（3）の両面に燃料極層（4）と空気極層（2）を配して構成した発電セル（1）を備える固体酸化物型燃料電池において、前記燃料極層（4）が、各々の配合組成比が層方向に傾斜するように積層された 2 層以上の燃料極層（4 a、4 b、4 c）で構成されることを特徴としている。

【0014】

また、請求項 3 に記載の本発明は、請求項 1 または請求項 2 の何れかに記載の固体酸化物型燃料電池において、前記燃料極層（4）は、配合組成が Ni と Ce SmO<sub>2</sub>（サマリウム添加セリア）の混合体で成り、且つ、前記固体電解質層（3）との境界近傍では Ni の混合量を Ce SmO<sub>2</sub> より少なくし、徐々に Ni の混合比を増やしていくことを特徴としている。

【0015】

上記構成により、燃料極層（4）と固体電解質層（3）との耐剥離性が改善されると共に、Ni 等、燃料極層（4）の金属材料が固体電解質層側へ拡散する現象が抑制されるため発電セルの発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性が向上する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、図 1、図 2 に基づいて本発明の一実施形態を説明する。

ここで、図 1 は本発明が適用された発電セルの構造を示す断面図、図 2 は図 1 の発電セルの発電特性を示す図である。

【0017】

図 1 に示すように、本実施形態の発電セル 1 は、空気極層 2、固体電解質層 3、燃料極層 4 で構成され、固体電解質層 3 を挟み込むようにその両面にそれぞれ

空気極層 2 と燃料極層 4 が配設されている。

更に、この燃料極層 4 は、各々配合組成比において層方向に傾斜を持たせた燃料極層 4 a、燃料極層 4 b、燃料極層 4 c の三層構造にて形成されている。本実施形態では、この燃料極層 4 の組成として Ni と  $\text{CeSmO}_2$ （サマリウム添加セリア）を混合したものをを用い、固体電解質層 3 との界面近傍の層では Ni の混合量を  $\text{CeSmO}_2$  より少なくし、層方向に向けて徐々に Ni の混合比を増加するようにしている。

【0018】

尚、上記燃料極層 4 の形成には、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スピコート法等、従来公知の様々な成形方法が適用可能である。

【0019】

本実施形態では、燃料極層 4 a は、Ni と  $\text{CeSmO}_2$  の混合比において、Ni 量が  $\text{CeSmO}_2$  に対し 0～60 vol% とし、燃料極層 4 b は、燃料極層 4 a に比べて Ni 量が多い 5～70 vol% とし、燃料極層 4 c は、更に燃料極層 4 b に比べて Ni 量が多い 10～80 vol% とした。

【0020】

このように、固体電解質層 3 の界面近傍では燃料極材料の Ni 混合量を少なくして緻密構造とし、固体電解質層 3 との接触性を向上することで、固体電解質層 3 と燃料極層 4 の耐剥離性を改善することができる。また、緻密構造とすることにより、固体電解質層 3 と燃料極層 4 との界面の接触抵抗が低下し発電セル 1 の内部抵抗を減少できることと、界面近傍における Ni の混合量を少なくすることで Ni の固体電解質層 3 への拡散量が減少することにより、発電セル 1 の発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上することができる。そして、燃料極層 4 の配合組成を上記混合比範囲内で層方向に傾斜させることにより、燃料極材料における総合的な Ni と  $\text{CeSmO}_2$  の組成量を発電効率の良い好適な値に維持することができる訳である。

【0021】

【実施例】



上記した本発明の効果を確認するため、実施例と比較例で示す発電セルの耐久性試験を行い、各々の発電特性を調査した。

#### 【0022】

##### 〔実施例〕

図1において、空気極層2の材料を $\text{Sm}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{CoO}_3$ とし、固体電解質層3の材料を $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Ga}_{0.8} \text{Mg}_{0.15} \text{Co}_{0.05} \text{O}_3$ とし、燃料極層4aの配合組成を $\text{Ni}$  (0 vol %) /  $\text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2$  (100 vol %)とし、燃料極層4bの配合組成を $\text{Ni}$  (10 vol %) /  $\text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2$  (90 vol %)とし、燃料極層4cの配合組成を $\text{Ni}$  (40 vol %) /  $\text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2$  (60 vol %)として発電セルを作製し、その発電特性を図2に示した。

#### 【0023】

##### 〔比較例〕

図4において、空気極層2および固体電解質層3の材料は、上記実施例と同様とし、燃料極層4の配合組成を $\text{Ni}$  (60 vol %) /  $\text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2$  (40 vol %)として発電セルを作製し、その発電特性を図5に示した。

#### 【0024】

図2と図5から明らかなように、耐久試験の結果、従来の発電セルでは10時間未満で急激な性能劣化（電圧低下）が認めらるが、本発明の発電セルでは300時間を経ても性能の劣化は極めて小さいことから、本発明の構成により耐久性が大幅に改善されることが確認できた。

#### 【0025】

以上説明した実施形態では、燃料極層4を各々配合組成の異なる三層構造としたが、燃料極層の構造は三層に限定されるものではなく、要は配合組成比を層方向に傾斜させた燃料極層を形成できれば良い。

この配合組成比の傾斜形態の例を示せば、図3(a)～(d)の通りである。図3中、(a)は積層傾斜（階段状）、(b)は(a)の積層界面に形状（例えば、波形）を付与、(c)は連続的組成傾斜（スロープ状）、(d)は(a)と(c)の混在である。ここで、符号1は発電セルを示し、符号2は空気極層を示

し、符号 3 は固体電解質層、符号 4 は燃料極層を示す。尚、各図の右側に記した線図形は、それぞれ配合組成比の傾斜状態を分かり易くするために図式的に示したものである。

また、Ni と配合する材料として  $\text{Ce}_{0.8} \text{Sm}_{0.2} \text{O}_2$  に限定されるものではなく、要は酸化物イオン導電体または混合イオン導電体であれば良い。例えば、ランタンガレート、安定化ジルコニア等である。

#### 【0026】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、燃料極層の配合組成比を層方向に傾斜させて構成したので、燃料極層と固体電解質層との耐剥離性が改善されると共に、Ni 等、燃料極層の金属材料が固体電解質層側へ拡散されるのが抑制されることになり、これにより発電セルの発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明が適用された発電セルの構造を示す断面図。

#### 【図 2】

図 1 の発電セルの発電特性を示す図。

#### 【図 3】

燃料極層の配合組成比の傾斜状態の例を示す図。

#### 【図 4】

従来の発電セルの構造を示す図。

#### 【図 5】

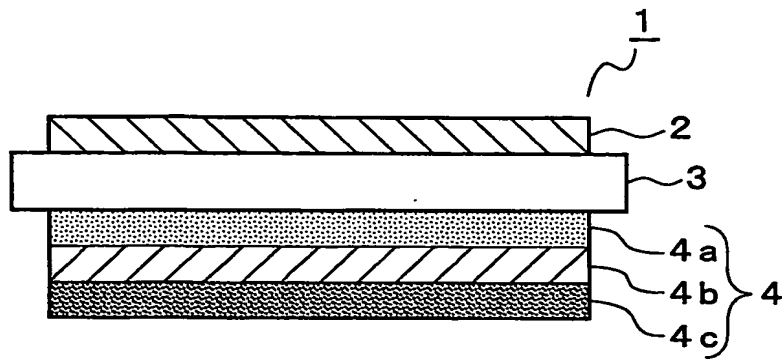
図 4 の発電セルの発電特性を示す図。

#### 【符号の説明】

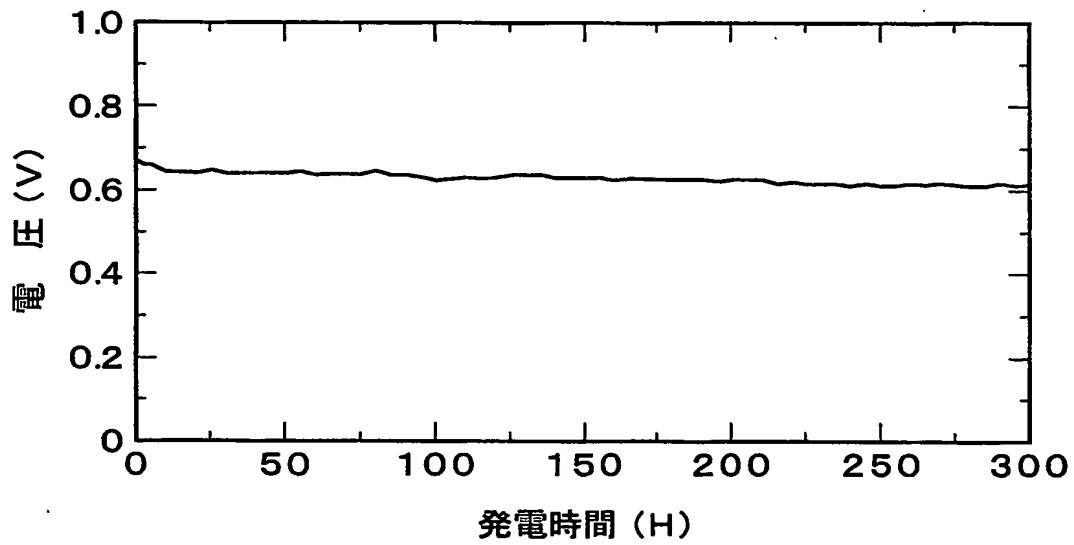
- 1 発電セル
- 2 空気極層
- 3 固体電解質層
- 4 (4 a ~ 4 c) 燃料極層

【書類名】 図面

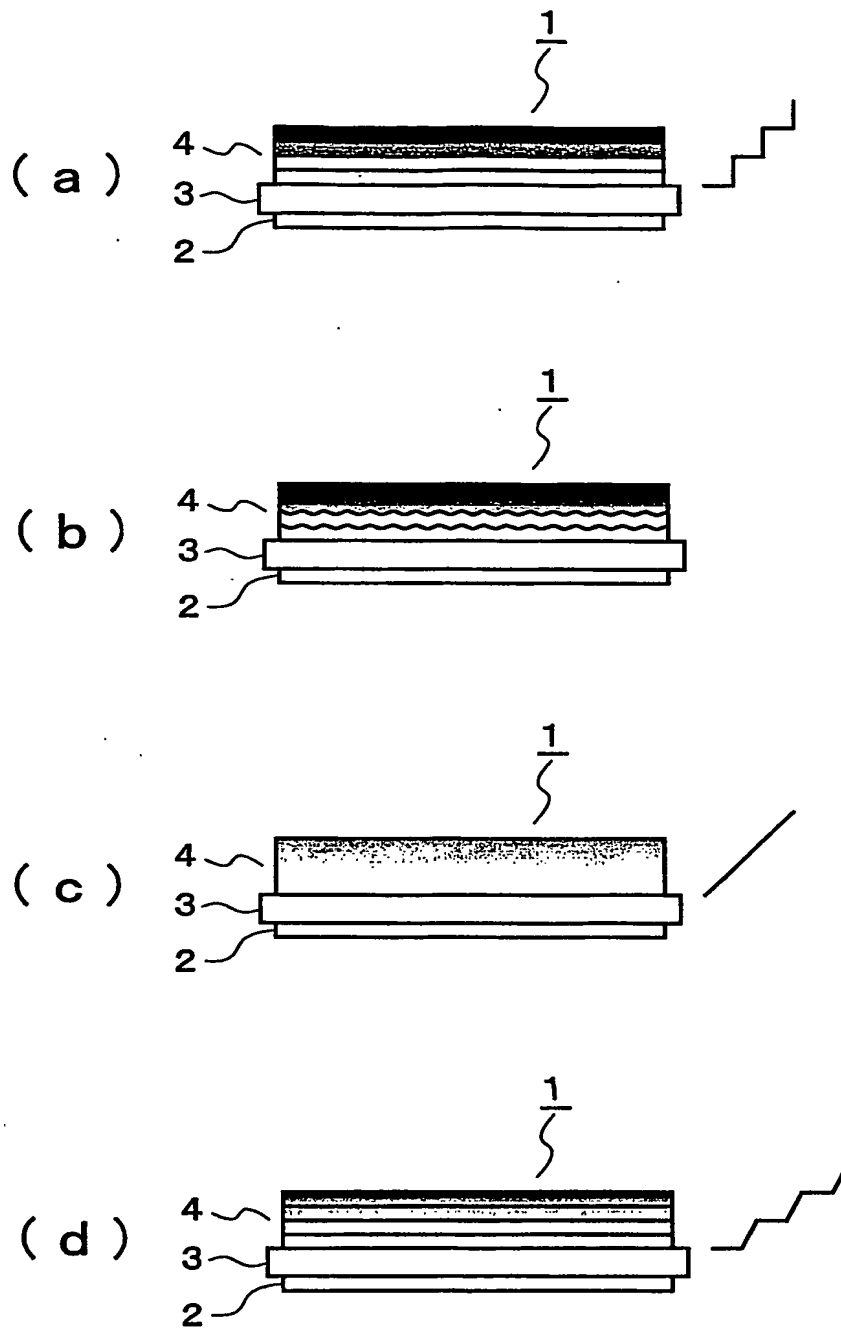
【図 1】



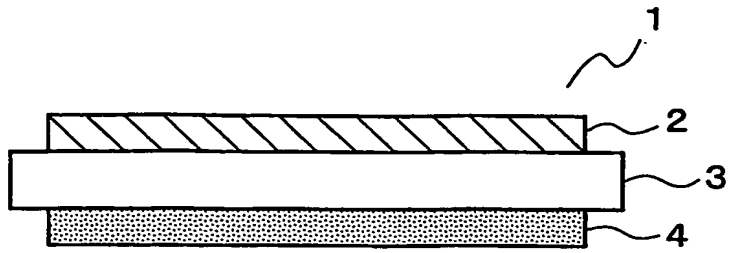
【図 2】



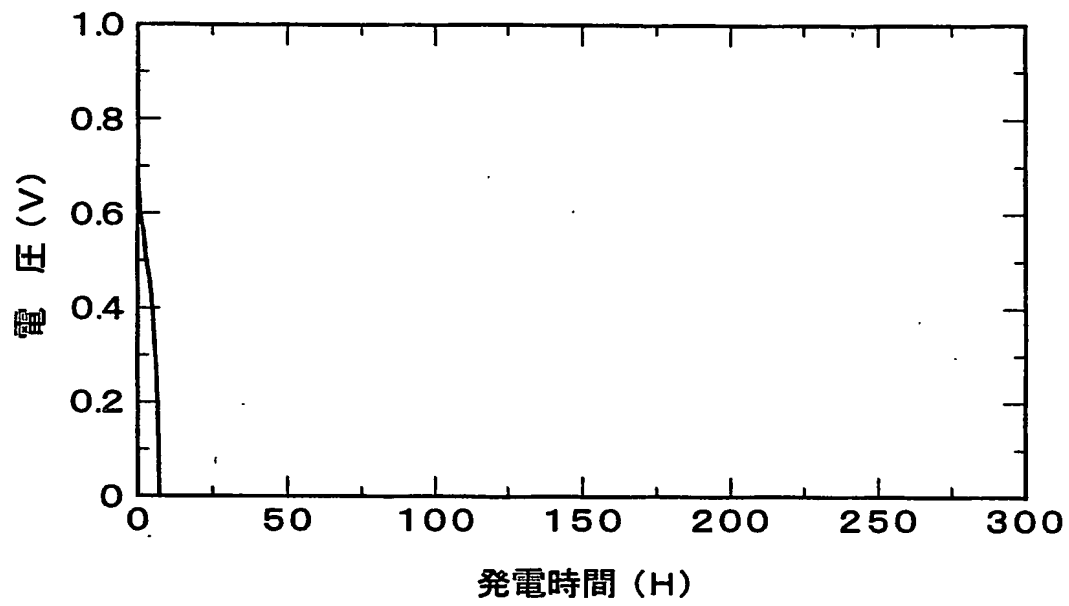
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体酸化物型燃料電池の耐久性を向上する。

【解決手段】 固体電解質層 3 の両面に燃料極層 4 と空気極層 2 を配して構成した発電セル 1 を備える固体酸化物型燃料電池において、前記燃料極層 4 の配合組成比を層方向に傾斜させて構成する。上記燃料極層 4 の構成により、燃料極層 4 と固体電解質層 3 との耐剥離性が改善されると共に、Ni 等、燃料極層 4 の金属材料が固体電解質層側へ拡散されるのが抑制されるため発電セル 1 の発電特性が改善され、固体酸化物型燃料電池の耐久性が向上する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-068490
受付番号	50200351037
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月13日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000156938]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

氏 名 関西電力株式会社